

Über den Mechanismus der Bromierung bei aromatischen Ringsystemen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

NAIM DEMIROK

aus Elaziz (Türkei)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1953

Über den Mechanismus der Bromierung bei aromatischen Ringsystemen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

NAIM DEMIROK

aus Elaziz (Türkei)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1953

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger und C. Grob.

Basel, den 1. Juli 1952.

Prof. Dr. W. Kuhn.
Dekan.

Herrn *Naim Demirok* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. Juli 1952 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Juli 1952 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über den Mechanismus der Bromierung
bei aromatischen Ringsystemen*

kann eingesehen oder entliehen werden:

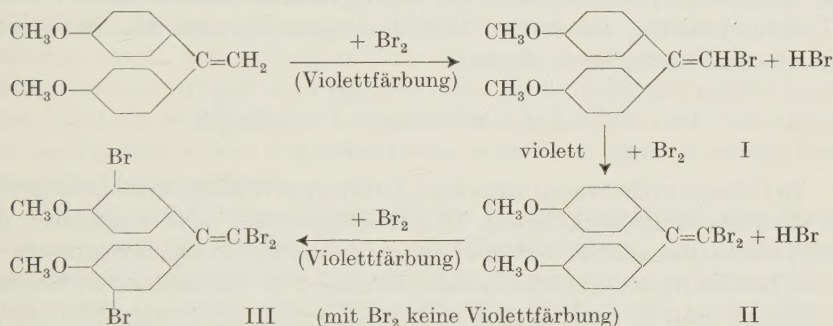
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



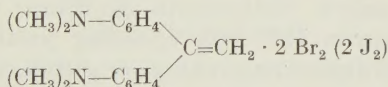
Theoretischer Teil.

Im Jahre 1889 veröffentlichte *L. Gattermann*¹⁾ eine merkwürdige Farbreaktion des Dianisyläthylens: Bläst man über das feste Dianisyläthylen Bromdampf, so wird es rotviolett. Allein schon nach wenigen Augenblicken hellt sich die Farbe wieder auf. Man kann den Versuch einige Male wiederholen; schliesslich aber tritt die Farbreaktion nicht mehr ein.

*R. Wizinger*²⁾ untersuchte die Reaktion und stellte fest, dass Dianisyläthylen zunächst mit Brom Bromdianisyläthylen (I) und Bromwasserstoff liefert. Bei erneuter Einwirkung von Br_2 tritt die violette Farbe wieder auf, und es entsteht Dibromdianisyläthylen (II), das wiederum mit Brom eine violette Färbung gibt; die weitere Reaktion mit Brom führt nun zu einem kernsubstituierten Produkt. Mit der Bildung dieses Körpers hört die Farberscheinung mit Brom auf:



Eine ähnliche Farbreaktion wurde bei der Bromierung und Jodierung von Tetramethyldiaminodiphenyläthylen gefunden; in diesem Fall gelang es, die farbigen Zwischenstufen zu fassen und als Halogenadditionsprodukte folgender stöchiometrischer Zusammensetzung zu identifizieren:



Bei dem damaligen Stand der Erkenntnis über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe war die Konstitution dieser Verbindung aber noch nicht deutbar.

Ein Weg, den Mechanismus des Substitutionsverlaufs bei den α, α -Diaryläthylenen zu verfolgen und die Konstitution der farbigen Zwischenstufen aufzuklären, war erst gewiesen, nachdem *W. Diltthey*³⁾

¹⁾ *L. Gattermann*, B. **22**, 1131 (1889).

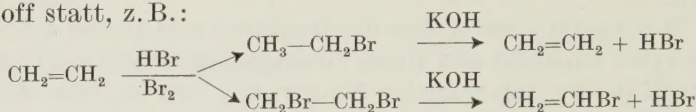
²⁾ *R. Wizinger*, Diss. Bonn 1924.

³⁾ *W. Diltthey*, J. pr. (2) **109**, 273 (1925).

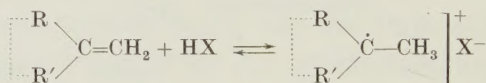
seinen Chromophorbegriff geschaffen und *R. Wizinger*¹⁾, darauf aufbauend, eine neue Form der Auxochromtheorie entwickelt hatte.

Auf Grund dieser Anschauungen war es möglich, neue Einblicke über den Einfluss von Substituenten auf das Additionsvermögen von Äthylenen zu gewinnen.

Einfach gebaute Äthylene addieren bekanntlich Halogenwasserstoff, Säuren, Brom usw. unter Bildung nichtionoider Verbindungen von Estercharakter, die durchaus beständig sind. Erst unter Einwirkung von alkoholischem Kalü u.ä. findet Abspaltung von Halogenwasserstoff statt, z. B.:



Steigert man dagegen den elektropositiven Charakter des Äthylens durch Einführung positiverer (elektronenspendender, elektronenlockernder) Gruppen, wie CH_3- , $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ u. a., so ist dieses System befähigt, Säuren nichtionoid-ionoid zu addieren unter Bildung salzartiger Verbindungen, die sich als Methylcarbeniumsalze formulieren lassen:



Bei diesen nichtionoid-ionoiden Additionsvorgängen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Das Gleichgewicht wird zugunsten des Methylcarbeniumsalzes verschoben, d. h. das Methylcarbeniumsalz ist um so beständiger, je stärker positivierend, d. h. basizitätsverstärkend, die Reste R und R' sind. R und R' können auch ringförmig miteinander verknüpft sein, z. B. zu einem Xanthen-, Acridin-, Pyridin-, Thiazolring u. ä., wobei vielfach besonders stark basische Äthylene entstehen, welche sogar in Wasser beständige Methylcarbeniumsalze liefern. Methylcarbeniumsalze aus schwach basischen Äthylenen, wie α, α -Diphenyl- oder α, α -Dianisyläthylen, zerfallen der ungünstigen Lage des Gleichgewichts entsprechend von selbst weitgehend in Säure und freies Äthylen.

Ebenso wie Säuren HX von einseitig positivierten Äthylenen nichtionoid-ionoid addiert werden können, gilt dies allgemein für Moleküle AX. Hierbei kann – grundsätzlich wenigstens – X jeder beliebige Rest sein, der in ein negatives Ion übergehen kann und A jeder Rest, der sich nichtionoid an Kohlenstoff zu addieren vermag, z. B.:

X: $-\text{ClO}_4$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{J}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$ u. a.

A: $\text{H}-$, $\text{J}-$, $\text{Br}-$, $\text{Cl}-$, $\text{ON}-$, $\text{O}_2\text{N}-$, $\text{R}-\text{CO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-$, $\text{R}-\text{SO}_2-$, $(\text{O}_2\text{N})_3-\text{C}_6\text{H}_2-$, CH_3- .

AX: HClO_4 , HJ , $\text{Br}-\text{Br}$, $\text{ON}-\text{Cl}$, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+ \text{X}^-$.

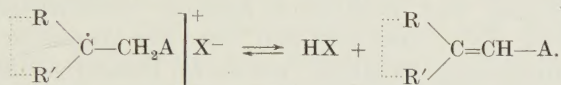
u. a. m., schliesslich auch ein zur Komplexbildung befähigtes Metallatom.

¹⁾ *R. Wizinger*, Angew. Chem. **39**, 564 (1926); **40**, 503 (1927); Habilitationsschrift, Bonn 1927.

Bei der Addition von AX bilden sich wiederum Methylcarbeniumsalze, aber in der Methylgruppe substituierte Methylcarbeniumsalze:



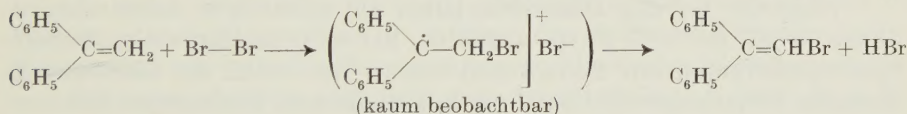
Für die Beständigkeit dieser Salze gilt das Gleiche wie für diejenige der analogen nichtsubstituierten Methylcarbeniumsalze, d. h. bei schwachem und mässigem positivierendem Einfluss der Substituenten R und R' spaltet sich HX ab:



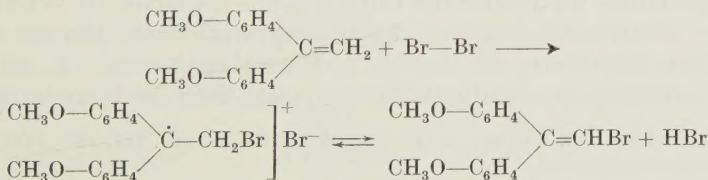
Dabei entsteht wieder ein Äthylen, aber nicht mehr das ursprüngliche, sondern ein substituiertes Äthylen. Wir sehen also, dass einseitig schwach oder mässig stark positivierte Äthylene wie aromatische Verbindungen Substitutionsprodukte liefern, und zwar über ein unbeständiges nichtionoid-ionoides Additionsprodukt. Derartige Äthylene besitzen somit aromatischen Charakter. Ist hingegen das α -C-Atom stärker positiviert, so wird dadurch die Carbeniumform derart stabilisiert, dass ein selbsttätiges Abspalten von HX nicht mehr stattfindet: die stark positivierten Äthylene haben somit den typisch aromatischen Charakter überschritten.

Durch schrittweise Steigerung der Positivierung hat man es demnach weitgehend in der Hand, die Beständigkeit der nichtionoid-ionoiden Zwischenstufen immer mehr zu erhöhen, so dass man sie schliesslich isolieren oder wenigstens gut beobachten kann. Dies sei am Beispiel der α,α -Diaryläthylene kurz erläutert:

Wird Diphenyläthylen mit Brom zusammengebracht, so bildet sich augenblicklich das Substitutionsprodukt unter HBr-Abspaltung:



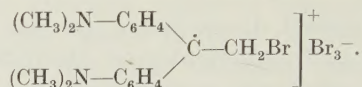
Bei mässiger Positivierung des α -C-Atoms durch Einführung je einer CH_3O -Gruppe in die Phenylreste wird das Zwischenprodukt immerhin schon soweit beständig, dass es sich beim Anblasen des festen Dianisyläthylens mit Bromdampf kurze Zeit beobachten lässt:



unbeständiges, rotviolettcs Zwischenprodukt

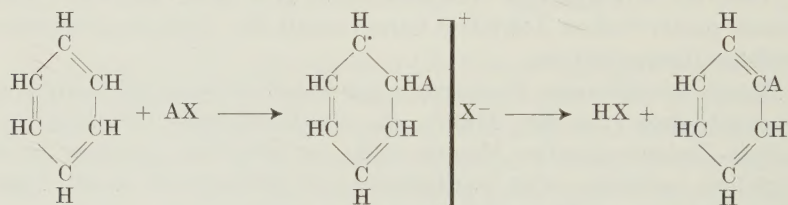
Damit hat die eingangs erwähnte merkwürdige Farbreaktion *Gattermanns* ihre Erklärung gefunden.

Durch stärkere Positivierung – Einführung der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe – gelingt es dann – wie oben erwähnt – das farbige Zwischenprodukt zu isolieren. Seine Konstitution ist nunmehr klar: es ist ein Bromoperbromid



In völlig analoger Weise hat sich der Mechanismus der Nitrierung, der Azokuppelung und auch noch anderer Substitutionsreaktionen aufklären lassen. Es ist also erwiesen, dass der aromatische Charakter nicht an die ringförmige Struktur, wie sie im Benzol vorliegt, gebunden ist, sondern eine Eigentümlichkeit aller einseitig mässig stark positiver Äthylene ist, mögen sie ringförmig gebaut sein wie das Benzol und seine Derivate, oder wie Phenylmethylpyrazolon oder Indol oder mögen sie nichtcyclische Struktur besitzen, wie die Enolform des Acetessigesters, die α,α -Diaryläthylene u. ä.¹⁾

Es drängte sich also die Anschauung auf, dass auch beim Benzol und seinen Derivaten die Substitutionsreaktionen über nichtionoid-ionoide Additionsprodukte im Sinne des Formelbildes verlaufen:



Die gleiche Ansicht hatte auch schon *H. Meerwein* 1925 ausgesprochen²⁾.

Während bei den Diaryläthylenen die salzartigen Additionsprodukte durch ihre tiefe Farbe auffallen, hat man bei den vielen Substitutionsreaktionen am Benzol und seinen Derivaten die nichtionoid-ionoiden Zwischenstufen noch nie mit Sicherheit beobachten können. Damit stellte sich die Frage, ob die eben skizzierte Annahme überhaupt stimmen könne oder auch, ob das Zwischenprodukt nicht so kurzlebig sei, dass man nicht mehr von einer richtigen Vorverbindung sprechen dürfe, sondern richtiger von einem momentanen Austausch von H durch A.

Betrachten wir jedoch die Formel der – zunächst noch hypothetischen – nichtionoid-ionoiden Additionsprodukte am Benzol und einfache Benzolderivate, wie Anilin, m-Phenylendiamin o. ä., unter den Gesichtspunkten der heutigen Erkenntnisse über die Beziehungen zwi-

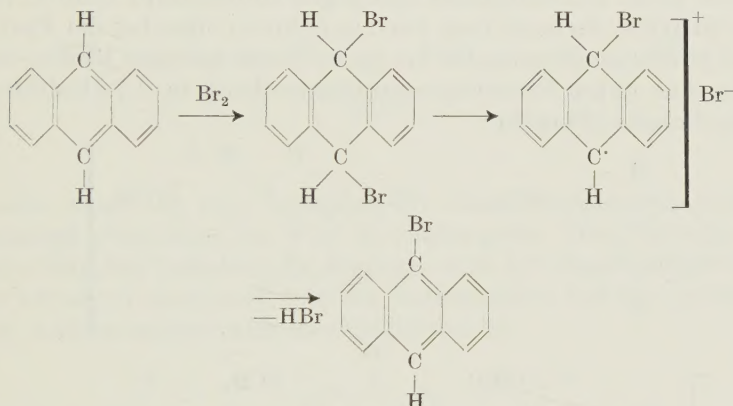
¹⁾ Siehe hierzu *R. Wizinger*, J. pr. [2] **154**, 1 (1939); J. pr. **157**, 129 (1941), daselbst weitere Literaturangaben.

²⁾ *H. Meerwein*, Angew. Chem. **38**, 816 (1925).

schen Konstitution und Farbe, so ergibt sich, dass in der Regel die Absorptionsmaxima noch im Ultraviolett oder höchstens am kurzwelligen Ende des Spektrums liegen dürften, so dass auffallende Farbeffekte nicht zu erwarten sind.

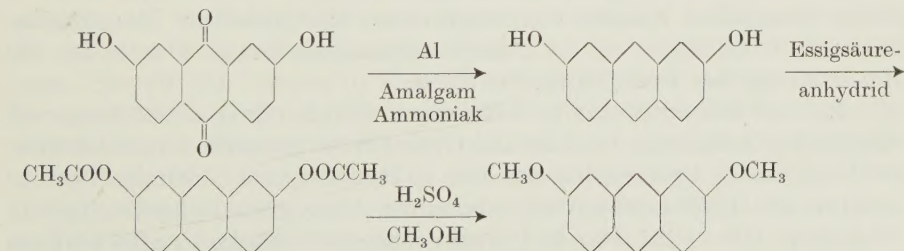
Um den salzartigen Additionsprodukten intensive und tiefe Farbe zu verleihen, erscheint es nötig, Gruppen am Benzolring anzubringen, welche die Farbe vertiefen und auch die Lebensdauer des Zwischenproduktes verlängern. Diese Möglichkeit schien uns bei bestimmten Anthracenderivaten gegeben.

Gibt man zu einer Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff in der Kälte Brom, so fällt Anthracendibromid aus. Beim Erwärmen geht dieses unter Abspaltung von Bromwasserstoff in 9-Bromanthracen über. Man darf annehmen, dass die Reaktion wie folgt verläuft: das nichtionisierte Anthracendibromid geht zunächst über in ein nichtionoid-ionoides Brombromid, das nun Bromwasserstoff abspaltet, so wie wir es bei den α, α' -Diaryläthylenen gesehen hatten:



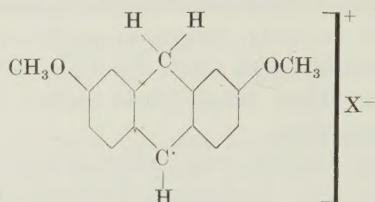
Es wurde nun versucht, durch Anbringung von Auxochromen in Para zu dem Kohlenstoff in 10-Stellung, das nichtionoid-ionoide Additionsprodukt so weit stabilisieren zu können, dass es beobachtbar würde.

Zunächst stellten wir nach den Angaben von *J. Hall & A. G. Perkin*¹⁾ 2,7-Dimethoxyanthracen dar, ausgehend von technischem 2,7-Dioxyanthrachinon:

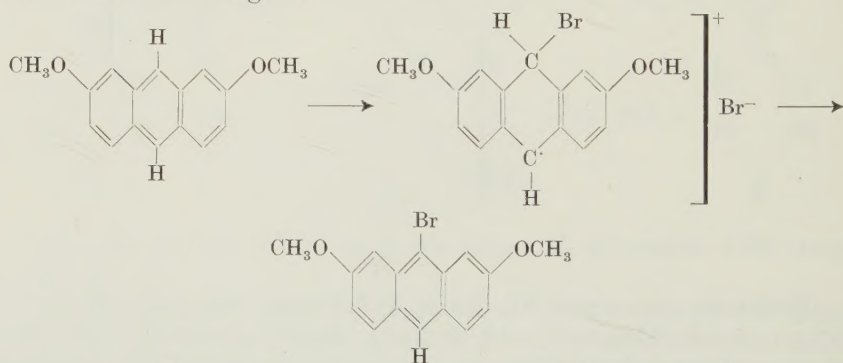


¹⁾ *J. Hall & A. G. Perkin*, J. chem. Soc. **1923**, 2031.

Das 2,7-Dimethoxyanthracen bildet schöne farblose Kristalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv orangefarbener Farbe und wundervoller grüner Fluoreszenz lösen. Diese Halochromieerscheinung dürfte auf die Bildung eines cyclischen Carbeniumsalzes zurückzuführen sein:



Lässt man die benzolische Lösung von 2,7-Dimethoxyanthracen auf Filtrierpapier eindunsten und bläst mit Bromdampf über das Papier, so tritt eine intensive grauviolette Färbung auf, die nur ganz langsam zurückgeht. Das 2,7-Dimethoxyanthracen verhält sich also gegenüber konz. Schwefelsäure und gegen Bromdampf ähnlich wie das Dianisyläthylen. So muss man auch annehmen, dass bei der Farbreaktion mit Bromdampf zunächst ein nichtionoid-ionoides Bromo-bromid entsteht, das unter Bromwasserstoffabspaltung in 2,7-Dimethoxy-9-brom-anthracen übergeht:



Die nähere Untersuchung bestätigte diese Annahme.

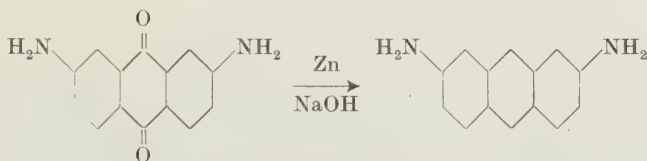
Bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf das Dimethoxyanthracen in benzolischer Lösung wurde ein Monobromsubstitutionsprodukt in Form blassgelber Nadeln vom Smp. 144–145° erhalten. Die Oxydation mit CrO_3 führt zu 2,7-Dimethoxyanthrachinon. Damit ist die Mesostellung des Bromatoms erwiesen.

Bei der Einwirkung von 2 Mol Brom wurde ein Gemisch von zwei Substanzen erhalten, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Pyridin trennen liessen. Die in Pyridin leicht lösliche Verbindung ist ein Dibromsubstitutionsprodukt: blass grünstichgelbe Nadeln vom Smp. 194–195°. Das in Pyridin schwerer lösliche Produkt ist ein Tribromkörper: schön gelbe Kristalle vom Smp. 244–246° (u. Zers.).

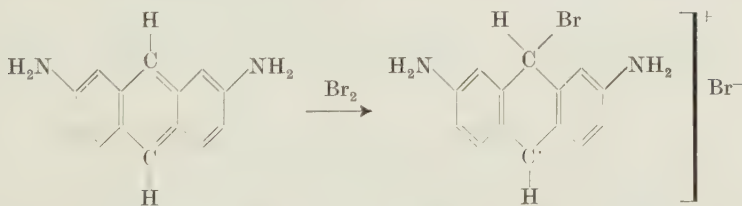
Über die Stellung des zweiten und dritten Bromatoms kann einstweilen nichts ausgesagt werden. Am wahrscheinlichsten erscheint es, dass die Substitution in 1- und 8-Stellung erfolgt ist.

Alle drei Bromsubstitutionsprodukte zeigen mit Bromdampf intensive Farbreaktion und mit Schwefelsäure intensive Halochromieerscheinungen (orangerot bzw. karminrot).

Das Wesentliche für unsere Problemstellung ist der Befund, dass der Substitution die Bildung von an ihrer Farbe erkennbaren nicht-ionoid-ionoiden Additionsprodukten vorausgeht wie bei der Bromierung des Dianisyläthylens. Da bekanntlich die Aminogruppe ein stärkeres Auxochrom ist als die Methoxylgruppe, stand zu erwarten, dass beim 2,7-Diaminoanthracen die Bromreaktion noch deutlicher zu beobachten sein würde als beim Dimethoxyanthracen. Wir gewannen das bisher noch nicht bekannte 2,7-Diaminoanthracen durch Reduktion von 2,7-Diaminoanthrachinon mit NaOH und Zn-Staub in Form farbloser Kristalle vom Zersp. 229–232°.



Lässt man auf fein verteiltes 2,7-Diaminoanthracen vorsichtig Bromdampf einwirken, so wird es schön grün. Die Färbung bleibt mehrere Minuten bestehen. In Analogie zum 2,7-Dimethoxyanthracen dürfen wir sagen, dass auch hier die Farbreaktion auf das nichtionoid-ionoide Additionsprodukt zurückzuführen ist:

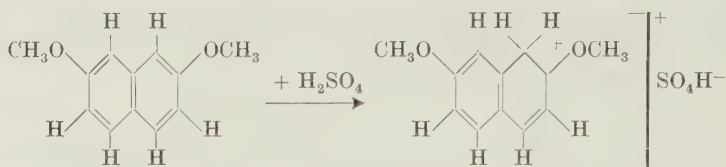


Im Gegensatz zum Dimethoxyanthracen ist bei der Diaminoverbindung die Beständigkeit des nichtionoid-ionoiden Additionsproduktes schon so weit gesteigert, dass man es auch in Lösung beobachten kann. Sowohl die Lösung in Eisessig wie diejenige in Aceton wird mit Brom schön blaugrün. In der Acetonlösung verschwindet die Färbung bald wieder, in Eisessig ist sie dagegen relativ beständig. Die Eisessiglösung zeigt im Handspektroskop eine gut ausgeprägte Bande im Rot.

Man könnte vielleicht einwenden, der mittlere Ring des Anthracens sei kein normaler Benzolring mehr, wie sich an der Isolierbarkeit des 9,10-Anthracendibromids, an der leichten Hydrierbarkeit zu 9,10-

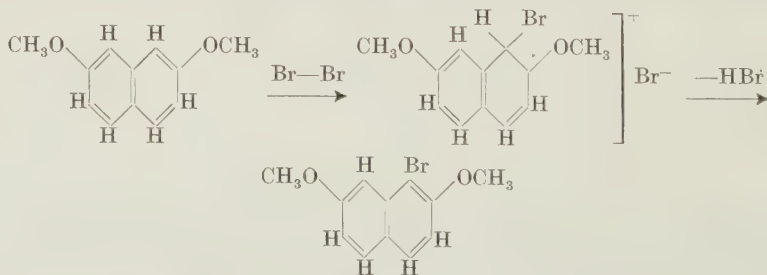
Dihydroanthracen und der glatt verlaufenden Oxydation zum stabilen Anthrachinon zeige. Daher erschien es wünschenswert, zu untersuchen, ob sich nicht auch in der Naphtalinreihe die der Substitution vorhergehende Bildung eines nichtionoid-ionoiden Zwischenproduktes nachweisen lassen würde.

In Analogie zum 2,7-Dimethoxyanthracen stellten wir das 2,7-Dimethoxynaphtalin dar, und zwar durch Methylieren von 2,7-Dioxy-naphtalin (käufllich) mit Schwefelsäure und Äthanol nach der Vorschrift von *H. Kauffmann*¹⁾. Das 2,7-Dimethoxynaphtalin löst sich mit intensiver grünstichig gelber Farbe und grüner Fluoreszenz in konz. Schwefelsäure. Diese Halochromieerscheinung ist auf ein nicht-ionoid-ionoides Säureadditionsprodukt zurückzuführen, dem mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit folgende Konstitution zuerteilt werden darf:



Tatsächlich fällt denn auch die Bromreaktion positiv aus: Bläst man fein verteiltes 2,7-Dimethoxynaphtalin mit Bromdampf an, so wird es intensiv carminrot. Nach einigen Sekunden ist die Färbung wieder verschwunden.

Lässt man auf 2,7-Dimethoxynaphtalin in Benzol 1 Mol Brom einwirken, so erhält man das 1-Brom-2,7-dimethoxynaphtalin in Form farbloser glänzender Nadeln vom Smp. 83—84°. Der Vorgang kann wiedergegeben werden durch die Formeln:



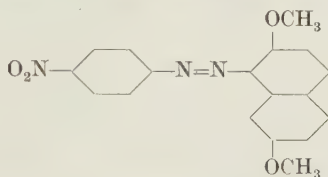
Das 1-Brom-2,7-dimethoxynaphtalin löst sich in konz. Schwefelsäure intensiv orange-gelb, deutlich röter als die unbromierte Verbindung. Wir beobachten hier den gleichen farbvertiefenden Einfluss des Bromatoms auf die Halochromiefarbe wie beim Dianisyläthylen und 2,7-Dimethoxyanthracen.

Von Interesse ist die Tatsache, dass festes 1-Brom-2,7-dimethoxynaphtalin mit Bromdampf ebenfalls eine Farbreaktion gibt: es wird

¹⁾ *H. Kauffmann*, B. **35**, 1323 (1902).

vorübergehend intensiv rotviolett. Die Reaktion lässt sich einige Male wiederholen; dann bleibt sie schliesslich aus. Auch hier fällt die Analogie zum Dianisyläthylen auf. Beim Erhitzen von 2,7-Dimethoxynaphtalin mit 4 Mol Brom in Benzol unter Rückfluss zeigte sich, dass nach 4 Stunden das Brom noch nicht völlig aufgebraucht war. Aus der Lösung liess sich ein Tribromkörper isolieren: $C_{10}H_2Br_3(OCH_3)_2$, farblose seidenglänzende Nadeln, Smp. 172–173,5°. Diese Verbindung gibt keine Bromreaktion mehr.

Bemerkenswert ist, dass das 2,7-Dimethoxynaphtalin relativ glatt mit Diazoniumsalzen kuppelt. Bei der Einwirkung von Nitrophenylantidiazotat in Eisessiglösung wurde folgender interessante Azokörper gefasst:



Rote Nadeln; Smp. 217–218,5°. In H_2SO_4 rotviolette Halochromie. Es hat also keine Entmethylierung stattgefunden.

Wenn nun auch deutlich geworden ist, dass auch für die Naphtalinreihe der gleiche Substitutionsmechanismus gilt wie bei den Diaryläthylenen, so wäre es doch wünschenswert, dies auch in der Benzolreihe selbst nachzuweisen.

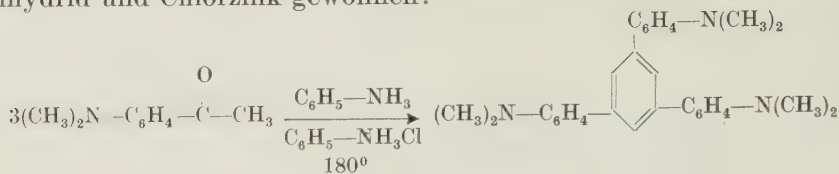
In zahlreichen neueren Untersuchungen, vor allem angelsächsischer Autoren, ist durch reaktionskinetische Messungen nachgewiesen worden, dass die kationotrope Benzolsubstitution (Austausch von H^+ gegen A^+) tatsächlich im Prinzip dem angegebenen Schema entspricht. Es ist aber, wie bereits erwähnt, in Frage gestellt worden, ob man sagen dürfe, dass sich eine richtige normale salzartige Vorverbindung bilde, da diese Produkte zu kurzlebig seien, um sich beobachten zu lassen.

Wir sind der Meinung, dass zwischen einem isolierbaren, einem nur kurz beobachtbaren und einem äusserst kurzlebigen nichtionoiden Additionsprodukt keine prinzipiellen strukturellen Unterschiede bestehen. Es wird sich nur darum handeln, durch bathochrom und stabilisierend wirkende Gruppen die Schwelle der Wahrnehmbarkeit zu überschreiten.

Dies ist nun auch in der Benzolreihe gelungen, und zwar beim symmetrischen Tris-dimethylaminophenylbenzol. In Anlehnung an das Verfahren von *Reddelien* zur Darstellung von sym. Triphenylbenzol¹⁾ gelang die Darstellung mit befriedigender Ausbeute durch Erhitzen von p-Dimethylacetophenon mit Anilin und Anilinchlorhydrat unter Einleiten von trockenem CO_2 bei 180°. Das Dimethyl-

¹⁾ Siehe hierzu *D. Vorländer, E. Fischer & H. Wille, B. 62, 2837 (1929).*

aminoacetophenon wurde nach einer von *H. Staudinger*¹⁾ und von *S. Losinger*²⁾ verbesserten Methode aus Dimethylanilin, Essigsäureanhydrid und Chlorzink gewonnen:



Das sym. Tris-dimethylaminophenylbenzol bildet blassgelbe Blättchen vom Smp. 218–221°. Mit Bromdampf tritt eine intensive Grünfärbung auf, die mehrere Minuten bestehen bleibt. Man kann die Erscheinung schön einem grösseren Hörerkreis vorführen, indem man Filtrierpapier mit der benzolischen Lösung tränkt, das Benzol verdunsten lässt und dann Bromdampf über das Papier fließen lässt.

Das Bromierungsprodukt selbst haben wir noch nicht untersucht. Es ist möglich, dass ein Gemisch von Substanzen entsteht, denn sowohl der zentrale Kern wie die Dimethylaminophenylkerne können bromiert werden. Doch sei dem wie ihm wolle, es werden auf jeden Fall normale Benzolringe bromiert, wobei sich die zunächst stattfindende Bildung des nichtionoid-ionoiden Additionsproduktes an der tiefen grünen Farbe anzeigt.

Somit wäre – trotz der noch ausstehenden Abklärung verschiedener Einzelfragen – im Prinzip wenigstens nachgewiesen, dass die kationotrope Substitution auch in der Benzolreihe in gleicher Weise verläuft wie bei den als Modellsubstanzen angewandten Diaryläthylenen.

Als unsere Untersuchung schon nahezu abgeschlossen war, stellten wir fest, dass schon 1921 *W. Schneider & Fr. Seebach*³⁾ ein tief farbiges salzartiges Additionsprodukt an einem Benzolderivat beobachtet hatten, und zwar am sym. Trianisylbenzol, ohne sich über seine Bedeutung im klaren zu sein, was beim damaligen Stande der Theorie auch gar nicht möglich war. Die Beobachtungen der beiden Autoren sind anscheinend auch später von den zuständigen Forschern nicht richtig bemerkt worden. Dies mag wohl im wesentlichen daher kommen, dass im theoretischen Teil der Veröffentlichung lediglich kurz angegeben wird: „Die Verbindung zeigt auffallende Farbreaktionen, z. B. Halochromieerscheinungen.“

Im experimentellen Teil, der vielfach nicht eingehend studiert wird, findet sich beschrieben, dass bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromdampf eine flüchtige Grünfärbung sich einstelle, dass aber bei Zugabe von Brom zu einer auf – 70° gekühlten Lösung des Trianisyl-

¹⁾ *H. Staudinger*, Ann. **384**, 111 (1911).

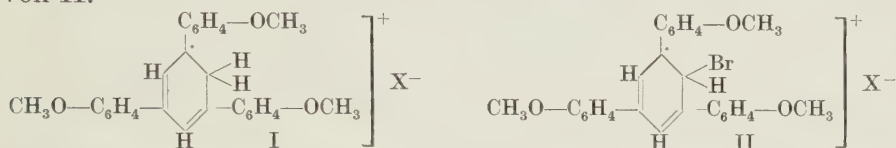
²⁾ *S. Losinger*, Diss. Zürich 1951.

³⁾ *W. Schneider & Fr. Seebach*, B. **54**, 2298 (1921).

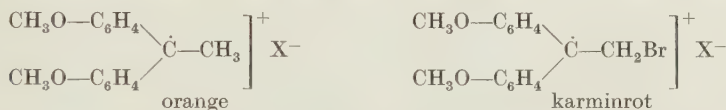
benzols in Äthylnitrat sich metallisch glänzende grüne Kristalle bilden, die sich beim Erwärmen unter Bromwasserstoffentwicklung entfärben.

Die Farbreaktion des Trianisylbenzols mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur ist ungleich schwächer und ganz wesentlich weniger beständig als die unseres Tris-dimethylaminophenylbenzols.

In konz. Schwefelsäure löst sich Trianisylbenzol rotviolett; sehr wahrscheinlich bildet sich das cyclische Carbeniumsalz I. Die Farbe vertieft sich bei Zugabe von Brom nach intensiv violett. Bildung von II.

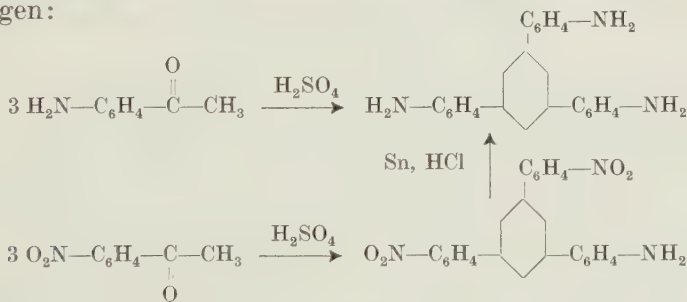


Es bestätigt sich also auch hier die Regel, dass das bromierte Methylcarbeniumsalz tiefer farbig ist als das unbromierte, so z. B.:



Die oben skizzierten Ergebnisse lassen es reizvoll erscheinen, die Untersuchung weiterzuführen.

Vor dem Tris-dimethylaminophenylbenzol hatten wir das sym. Tris-p-aminophenylbenzol synthetisiert, und zwar auf folgenden beiden Wegen:



Das Tris-aminophenylbenzol, farblose Nadeln vom Smp. 254–256°, wird mit Bromdämpfen grün; doch hält die Färbung nur kurze Zeit an. Es erschien uns deshalb für die Erforschung des Substitutionsmechanismus weniger interessant.

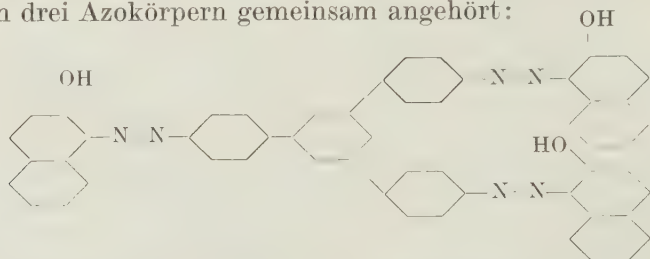
Zur weiteren Stütze der Konstitution wurde es durch Diazotieren und Verkochen in das sym. Tris-p-oxyphenylbenzol übergeführt und die Identität mit dem bereits von W. Schneider & Fr. Seebach (l.c.) beschriebenen Produkt festgestellt.

Nebenher prüften wir dieses neue Triamin auf seine Brauchbarkeit zur Darstellung neuartiger Azokörper.

Die Diazotierung des Triaminotriphenylbenzols geht in normaler Weise in salzsaurer Lösung glatt vor sich.

Als Modellsubstanz wurde zunächst das Kupplungsprodukt mit β -Naphthol dargestellt. Wie die Analyse ergab, hatte eine dreifache Diazotierung und Kupplung stattgefunden. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Pigment wenig löslich. Die Lösung in Nitrobenzol ist rot.

Wir können den neuen Trisazofarbstoff formal auffassen als dreifaches Diphenyl-azo- β -naphthol, wobei die Phenylgruppe des Diphenylrestes den drei Azokörpern gemeinsam angehört:



Das Biphenyl-azo- β -naphthol ist wissenschaftlich noch nicht beschrieben. Wir erhielten es durch Diazotieren von 4-Aminobiphenyl (aus 4-Nitrobiphenyl) und nachfolgende Kupplung mit β -Naphthol. Der Azokörper bildet orangerote Nadeln vom Smp. 172–174°. Seine Lösungsfarbe ist orangerot. Der Farbstoff aus Triaminotriphenylbenzol ist also deutlich tiefer farbig, wenn auch nicht sehr erheblich.

Zum genaueren Vergleich stellten wir noch die analogen Kupplungsprodukte mit R-Säure dar: Der Farbstoff aus Aminobiphenyl löst sich in Wasser orangerot mit bläulich-rottem Ablauf, derjenige aus Triaminotriphenylbenzol bläustichig rot. Beide Farbstoffe zeigen nahezu gleiche Lage des Maximums, nämlich 506–508 $m\mu$ bzw. 508–510 $m\mu$. Während aber beim Monoazofarbstoff die Absorptionskurve nach längeren Wellen in normaler Weise mässig steil abfällt, hat der absteigende Ast beim Trisazofarbstoff schleppenden Gang: die Kurve zeigt in der Gegend von ca. 586 $m\mu$ einen Buckel auf; es scheint hier ein zweites Maximum wirksam zu sein. Deutlicher als in Lösung kommt der Unterschied zwischen beiden Farbstoffen bei den Ausfärbungen auf Wolle zum Ausdruck: Der Farbstoff aus Aminobiphenyl ergibt ein sehr schönes klares, etwas bläustichiges Scharlachrot. Der Farbstoff aus Triaminotriphenylbenzol zieht karminrot auf.

Zur Prüfung auf die Substantivität haben wir die Farbstoffe auch in üblicher Weise im sodaalkalischen Glaubersalzbad auf Baumwolle und Viskose ziehen lassen. Bei diesen beiden sowie bei den noch folgenden Farbstoffen wurde in der Regel 1% Farbstoff angewandt, nur in wenigen Fällen 2%.

Beim Farbstoff aus Aminobiphenyl findet sich eine schwache Andeutung von Substantivität: man erhält auf Baumwolle und Viskose

blass-rosa Töne. Der Trisazofarbstoff hat deutlich mehr Affinität zur Baumwolle. Die 1-proz. Ausfärbung auf Baumwolle ist ein mässig intensives Karminrot, doch wird die Substantivität des analogen Benzinfarbstoffs noch nicht erreicht.

Über die übrigen von uns durch Diazotieren und Kuppeln von Triaminotriphenylbenzol dargestellten neuen Trisazofarbstoffe und ihre koloristischen Eigenschaften möge die Tabelle auf Seite 16 orientieren:

Experimenteller Teil.

2,7-Dimethoxyanthracen¹⁾.

Zu einer kochenden Lösung von 5 g 2,7-Dioxyanthrachinon in 50 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser wird Al-Amalgam und dann im Laufe von 10 Minuten 40 cm³ konz. Ammoniak zugegeben und 10 Minuten weitergeköcht. Dann wird abfiltriert und das Filtrat in 200 cm³ verd. Salzsäure gegossen. Niederschlag abnutschen, mit Wasser waschen und trocknen. Ausbeute 4,5 g.

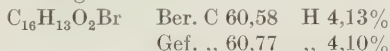
Das Produkt mit 50 g Essigsäureanhydrid und 1 cm³ Pyridin kurze Zeit erhitzen. Acetylierungsprodukt mit Alkohol ausfällen, aus Eisessig umkristallisieren. Farblose Blättchen vom Smp. 282°.

1 g 2,7-Diacetoxyanthracen werden mit 40 cm³ Methanol und 4 cm³ konz. Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von warmem Wasser fällt 2,7-Dimethoxyanthracen kristallin aus, abnutschen, mit verd. Natronlauge waschen und aus Eisessig umkristallisieren. Farblose Blättchen vom Smp. 216,5—219°.

2,7-Dimethoxy-9-bromanthracen.

0,8 g 2,7-Dimethoxyanthracen werden in 50 cm³ Benzol gelöst, 0,53 g Brom in 50 cm³ Benzol zugegeben und das Ganze bis zum Verschwinden der Bromdämpfe unter Rückfluss erhitzt. Benzol abdestillieren und den Rückstand aus heissem Alkohol umkristallisieren. Blassgelbe seidenglänzende Nadeln vom Smp. 144—145°.

Lösungen in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol zeigen grüne Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure orangefarbene Lösung mit violettrotem Ablauf.



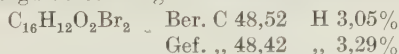
1 g des Produktes wird in 30 cm³ heissem Eisessig gelöst und in kleinen Anteilen mit einer Lösung von 2 g CrO₃ in 20 cm³ Eisessig versetzt. Nach 30 Minuten wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Alkohol umkristallisiert. Goldgelbe Nadeln vom Smp. 214—215°.

Mit 2,7-Dimethoxyanthrachinon keine Depression.

2,7-Dimethoxy-dibromanthracen.

Zu einer Lösung von 0,8 g 2,7-Dimethoxyanthracen in 50 cm³ Benzol werden 1,07 g Brom in 50 cm³ Benzol zugefügt und das Gemisch 2½ Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols erhaltene Rückstand ist ein Gemisch von gelben feinen Nadeln und grünlich gelben dickeren Kristallen. Mit kaltem Pyridin gehen die feinen Nadeln in Lösung. Abfiltrieren und dem Filtrat Alkohol zusetzen. Der Dibromkörper fällt aus. Weitere Reinigung aus Pyridin + Alkohol. Gelbe Nadeln vom Smp. 194—195°.

Die Chloroformlösung fluoresziert grün. In konz. Schwefelsäure intensiv rote Lösung.



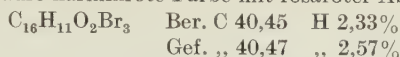
2,7-Dimethoxy-tribromanthracen.

Die in kaltem Pyridin ungelöst gebliebenen grünlichgelben derben Kristalle (siehe oben) werden aus heissem Pyridin mehrfach umkristallisiert. Grünlichgelbe Nadeln vom Smp. 244—246° (unter Zers.).

¹⁾ Vgl. J. Hall & A. G. Perkin, J. chem. Soc. 1923, 2031.

Kupplungs- komponente	Medium	Aussehen des festen Farbstoffes	Löslichkeit und Lösungsfarbe in Wasser	Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure	Substantivität	Ausfärbung
1-(4-sulphophenyl)- pyrazolon-3- carbonsäure	alkalisch	bräunlichrote, metallisch glän- zende Blättchen	ziemlich leicht löslich, orange	intensiv karminrot	Baumwolle: mässig Viskose: mässig	orange
Salicylsäure	alkalisch	bräunlich- schwarzes Pulver	löslich in Alkali, orange-gelb	karminrot	Baumwolle und Viskose:	gelb
Resorcin	schwach alkalisch	braunes, metallisch glänzendes Pulver	löslich in verd. Na_2CO_3 , rot	intensiv rot	Baumwolle und Viskose: sehr gut	goldorange
Naphtionsäure	sauer	dunkelbraunrotes Pulver		blauviolett	Baumwolle und Viskose: schwach Wolle: gut	rötlich orange
<i>Neville-Winther-</i> Säure	alkalisch	metallisch-grün glänzendes schwarzes Pulver	leicht löslich, karminrot	intensiv blaurot	Baumwolle und Viskose: mitteltgut	blaurot
<i>Neville-Winther-</i> J-Säure	alkalisch	rotes Pulver, grüner Oberflächenglanz	leicht löslich, violettrot	intensiv blau	Baumwolle, Zell- wolle, Viskose: stark	bläulichig rot
Phenyl-J-Säure	alkalisch	schwarzes Pulver, goldener Ober- flächenglanz	etwas löslich, blaurot	intensiv blau	wegen Schwerlöslichkeit zum Färben ungeeignet	
Chromotropsäure	alkalisch	schwarzes Pulver, Goldglanz	sehr leicht löslich, intensiv violett	intensiv blau	Baumwolle: mässig Viskose: schwach Wolle: gut	violett (Wolle)
H-Säure	sauer	schwarzes Pulver, Bronzeglanz	leicht löslich, rotviolett	intensiv blau	Baumwolle und Viskose: mitteltgut	violett
H-Säure	alkalisch	schwarzes Pulver, Bronzeglanz	leicht löslich, violett	intensiv blau	Baumwolle: schwach Viskose: sehr gut	violett (Viskose)
Chicagosäure	alkalisch	schwarzes Pulver, goldener Ober- flächenglanz	leicht löslich, violettrot	intensiv violettblau	Baumwolle und Viskose: mässig	lila

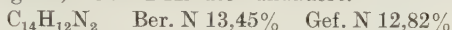
In konz. Schwefelsäure karminrote Farbe mit rosaroter Abblaufarbe.



2,7-Diaminoanthracen.

2,38 g (1/100 Mol) 2,7-Diaminoanthrachinon¹⁾ (Präparat der Ciba AG.) werden mit 17 g Natronlauge, 35 cm³ Wasser und 4,76 g Zn-Staub 15 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung abgenußt, der Rückstand mit Wasser gut gewaschen, mit Äthanol extrahiert und die alkoholische Lösung eingengt.

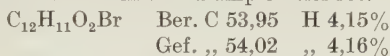
Umkristallisieren aus Aceton. Weisse Nadeln vom Smp. 229—231° (unter Zers.). Völlige Reinigung infolge Luftempfindlichkeit sehr schwierig. In Wasser, Methanol, Äther unlöslich, in Alkohol, Chloroform, Eisessig schwer löslich, sehr leicht löslich in Dioxan und Aceton. Die Lösung in Eisessig fluoresziert grün, in Methanol blau. Mit Bromdämpfen tritt eine blaugrüne Färbung ein, die 1—2 Minuten andauert.



2,7-Dimethoxy-1-bromnaphthalin.

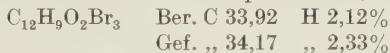
1,88 g (1/100 Mol) 2,7-Dimethoxy-naphthalin²⁾ werden in 50 cm³ Benzol gelöst, 1,6 g (1/100 Mol) Brom und 50 cm³ Benzol zugesetzt. Nach dem Verschwinden der Bromfärbung das Benzol abdestillieren. Den Rückstand aus Methylalkohol umkristallisieren. Glänzende Prismen vom Smp. 83—84,5°.

Löslich in Benzol, Chloroform und Dioxan, schwer löslich in Äthanol, Methanol, Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst orangerot. Einwirkung von Bromdämpfen auf die feste Substanz erzeugt eine violettrote Färbung, die aber rasch verschwindet. Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit Br-Dämpfen tief rot.



2,7-Dimethoxy-tribromnaphthalin.

1,88 g (1/100 Mol) 2,7-Dimethoxynaphthalin werden in 50 cm³ Benzol gelöst, 6,4 g (1/25 Mol) Brom in 50 cm³ Benzol zugesetzt und eine Stunde stengelassen. Nach kurzem Erhitzen wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Dioxan-Wasser umkristallisiert. Dünne seidenglänzende Kristalle vom Smp. 172—173,5°.



1-p-Nitro-benzol-azo-2,7-dimethoxynaphthalin.

Eine filtrierte Lösung von 1,89 g (1/100 Mol) p-Nitranilinantidiazotat in 50 cm³ Eisessig wird zu einer Suspension von 1,88 g (1/100 Mol) 2,7-Dimethoxynaphthalin in 50 cm³ Eisessig zugegeben. Im Laufe von 2 Tagen ist das 2,7-Dimethoxynaphthalin in Lösung gegangen und der Azokörper beginnt auszukristallisieren. Nach zehn Tagen liegt er in Form von roten, langen Nadeln vor. Er lässt sich aus Eisessig umkristallisieren. Smp. 217—218,5°.

Unlöslich in Wasser, Äthanol, wenig löslich in Äther, Benzol, Eisessig, löslich in Chloroform, Dioxan und Pyridin. Die Lösungsfarben sind orange bis rot. Konz. Schwefelsäure löst rotviolett.



Triamino-1,3,5-triphenylbenzol.

a) Aus Aminoacetophenon.

20 g p-Aminoacetophenon³⁾ werden mit 20 cm³ konz. Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 200 cm³ Wasser zugegeben. Nach

¹⁾ E. Nölting & W. Wortmann, B. **39**, 642 (1906).

²⁾ H. Kauffmann, B. **35**, 1323 (1902).

³⁾ J. Klingel, B. **18**, 2688 (1885).

kurzem Kochen wird vom abgeschiedenen Harz abfiltriert und die Substanz durch Neutralisieren als violett gefärbter Niederschlag abgeschieden. Nachher auswaschen mit Wasser. Reinigung durch Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle aus Äthanol und Wasser (1:2). Farblose Nadeln vom Smp. 254—257° (unter Zers.).

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in Äthanol, Eisessig, Aceton, Äther, Chloroform und Pyridin. Bei Einwirkung von Bromdämpfen färbt sich die Verbindung grün, die Färbung hält aber nur kurze Zeit an.

$C_{24}H_{21}N_3$	Ber. C 82,01	H 6,02	N 11,96%
	Gef. „ 81,90	„ 6,32	„ 12,08%

b) Über Trinitrotriphenylbenzol.

2 g p-Nitroacetophenon¹⁾ werden mit 3 cm³ konz. Schwefelsäure 4½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die dann vorliegende grünlichbraune, dicke Flüssigkeit wird nach Zusatz von ca. 200 cm³ dest. Wasser zum Sieden erhitzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und das ausgeschiedene Trinitrotriphenylbenzol abfiltriert. Es wird mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zur Reinigung wird in Pyridin gelöst; auf Zusatz von Aceton scheiden sich feine Kristalle ab. Diese werden mit Aceton gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Blassgelbe filzige Nadeln. Bei 360° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in Nitrobenzol, in den üblichen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich.

$C_{24}H_{15}O_6N_3$	Ber. C 65,30	H 3,43	N 9,52%
	Gef. „ 64,92	„ 3,19	„ 9,63%

Zu 1,2 g Trinitrotriphenylbenzol und 18 g granuliertem Sn, welche mit ca. 10 cm³ Äthanol angefeuchtet sind, werden unter Rühren erhitzt unter Rückfluss auf dem Wasserbad. 30 cm³ konz. Salzsäure werden in 15 Minuten tropfenweise zugegeben. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles Sn umgesetzt ist. Zinnchlorhydratdoppelsalz wird mit verd. Natronlauge versetzt und das abgeschiedene freie Amin mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit CaCl₂ getrocknet, abgedampft und der Rückstand aus Äthanol und Wasser umkristallisiert. Farblose feine Nadeln. Smp. 254—256° (unter Zers.).

Mit dem aus p-Aminoacetophenon hergestellten Präparat keine Schmelzpunktdepression.

Trioxy-triphenylbenzol aus Triamino-triphenylbenzol.

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 3,51 g (1/100 Mol) Triaminotriphenylbenzol in 100 cm³ Wasser und 3,5 cm³ konz. Salzsäure werden unter Rühren 2,1 g NaNO₂ in 50 cm³ Wasser zugegeben. Die Diazotierung ist in einigen Minuten beendet. Die Diazoniumlösung wird auf dem Wasserbad einige Zeit bei 50—60° erwärmt, wobei eine Gasentwicklung stattfindet und ein schwarzer Niederschlag sich abscheidet. Dieser wird in 2-n. Natronlauge gelöst, die Lösung abfiltriert, mit verd. Salzsäure das Trioxytriphenylbenzol als graubrauner Niederschlag erneut ausgefällt. Weitere Reinigung durch Umlösen aus Alkohol und Wasser. Fast farbloses Pulver vom Smp. 226°. Identisch mit dem von H. Schneider & F. Seebach²⁾ aus Trianisylbenzol dargestellten Präparat. Mit Bromdämpfen treten keine Farberscheinungen ein. In ätherischer Lösung erzeugt Brom die Fällung eines Bromierungsproduktes.

Darstellung von Hexamethyl-triamino-1,3,5-triphenylbenzol.

a) 3 g p-Dimethylamino-acetophenon³⁾ 4), 3 g Anilin und 0,3 g Anilinchlorhydrat werden bei 170—180° 1½ Stunden unter CO₂ erhitzt. Das Anilin wird ebenfalls unter Einleitung von CO₂ abdestilliert. Der schwarze Rückstand wird in verd. Salzsäure gelöst und die abfiltrierte Lösung mit 2-n. Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Der beim Er-

¹⁾ Siehe hierzu H. Gevekoht, B. 15, 2084 (1882), sowie theoretischer Teil, S. 12.

²⁾ B. 54, 2249 (1921).

³⁾ H. Staudinger, Ann. 384, 111 (1911).

⁴⁾ S. Losinger, Diss. Zürich 1951.

kalten sich abscheidende harzige Niederschlag wird abgenutscht und getrocknet. Umkristallisieren aus Pyridin und Alkohol: blassgelbe glänzende Blättchen vom Smp. 218—221°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äthanol und Äther, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Bromdämpfe erzeugen grüne Färbung, die aber nur kurze Zeit anhält. Die Farberscheinung ist intensiver und dauert länger als beim oben beschriebenen Aminokörper.

$C_{30}H_{33}N_3$ Ber. C 82,71 H 7,64 N 9,65%
Gef. „ 82,42 „ 7,39 „ 9,84%

b) 1 g p-Dimethylamino-acetophenon wird 2 cm³ konz. Schwefelsäure in einem Kolben auf dem Wasserbad ca. 4 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gelöst und das rohe Kondensationsprodukt mit 2-n. Natronlauge ausgefällt. Weitere Reinigung wie unter a).

Azofarbstoff: Aminobiphenyl $\rightarrow$ β -Naphthol.

3,8 g Aminobiphenyl¹⁾ werden portionenweise unter Rühren zu einem Gemisch von 30 cm³ Wasser und 11,5 cm³ konz. HCl bei 8° zugegeben. Danach wird die Lösung mit 1,3 g NaNO₂ in 15 cm³ Wasser tropfenweise versetzt. Die Diazotierung ist in kurzer Zeit beendet. 3,24 g β -Naphthol werden in 100 cm³ Wasser + 6 g NaOH gelöst. Dazu wird die Aminobiphenyldiazoniumlösung zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein roter Niederschlag. Durch Ansäuern mit verd. Salzsäure wird das Kupplungsprodukt vollständig ausgeschieden. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 6 g. Umkristallisiert wird aus Äthanol: Orangerote feine Nadeln vom Smp. 172—174° (unter Zers.). Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, Methylalkohol, Eisessig, leicht löslich in Benzol, Toluol, Dioxan und Chloroform.

$C_{22}H_{16}ON_2$ Ber. N 8,64 Gef. N 8,95%

Azofarbstoff: Aminobiphenyl $\rightarrow$ R-Salz.

Darstellung analog dem vorigen Produkt aus 3,3 g Aminobiphenyl (bzw. 4 g Chlorhydrat) und 5,5 g R-Salz. Der Farbstoff wird durch Ansäuern mit Salzsäure ausgeschieden.

Dunkelrotes Pulver mit grünem Oberflächenglanz. Der Farbstoff ist in Eisessig und verd. Salzsäure unlöslich, löslich in Alkali mit intensiv roter Farbe. Konz. Schwefelsäure löst mit karminroter Farbe; Ablaufarbe blaurot. Der Farbstoff zieht auf Baumwolle und Viskosekunstseide sehr schwach, gut dagegen auf Wolle mit sehr klarer, etwas blautichiger roter Nuance. $\lambda_{\max}$. ca. 510 μ (in Wasser).

Azofarbstoff: Triaminotriphenylbenzol²⁾ $\rightarrow$ β -Naphthol.

Man verrührt 0,526 g TTB. mit 10 cm³ heissem Wasser und gibt 1,15 cm³ konz. HCl langsam zu. Das auf 0° erkaltete Reaktionsgemisch versetzt man unter Rühren mit 0,33 g NaNO₂ in wenig Wasser. Die Diazotierung ist nach einigen Minuten beendet. Danach wird die alkalische Lösung von 0,62 g β -Naphthol zugetropft. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren wird mit verd. HCl angesäuert, der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Farbstoff wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Rotes Pulver; bei 360° noch nicht geschmolzen. Der Farbstoff ist in Wasser, NaOH, HCl, Soda unlöslich; löst sich in Nitrobenzol und alkoholischem Kali mit rotbrauner Farbe. Konz. Schwefelsäure löst rot mit blauroter Ablaufarbe.

$C_{54}H_{36}O_3N_6$ Ber. N 10,30 Gef. N 10,19%

Azofarbstoff: TTB. $\rightarrow$ R-Salz.

Darstellung wie üblich. Reinigung durch Dialyse. Schwarzrotes Pulver mit schwachem Metallglanz. Zieht auf Baumwolle und Viskose schwach auf; Ausfärbung auf Wolle stark blautichig rot.

Bezüglich der weiteren Farbstoffe aus TTB. sei auf die Tabelle im theoretischen Teil verwiesen.

¹⁾ H. Keller, B. 8, 871 (1875).

²⁾ Im Folgenden mit TTB. abgekürzt.

Lebenslauf.

Ich, *Naim Demirok*, wurde am 27. Februar 1915 in Elaziz (Türkei) als Sohn des Arif Hikmet Demirok und seiner Ehefrau Hatice geboren.

Nachdem ich in Elaziz die Primarschule und in Ankara die Mittelschule besucht hatte, trat ich in Kayseri in das Gymnasium ein, welches ich im Herbst 1934 mit Reifezeugnis verliess. Im gleichen Jahre liess ich mich an der chemischen Abteilung der Universität Istanbul immatrikulieren, wo ich bis Ende 1937 studierte. In den darauffolgenden 3 Jahren arbeitete ich als Laborant in einer Lederfabrik. 1940 wurde ich zum Militärdienst einberufen; ich absolvierte die Offizierschule. Meine Entlassung erfolgte 1942 als Leutnant. Anschliessend arbeitete ich in der Kunstseidenfabrik der Firma Sümerbank.

Im Jahre 1944 erhielt ich ein Stipendium der Firma Sümerbank für ein Chemiestudium in der Schweiz. Im Juli des gleichen Jahres kam ich nach St. Gallen, wo ich zunächst im Institut Rosenberg die deutsche Sprache erlernte. Zur weiteren Ausbildung besuchte ich das Minerva-Institut in Zürich.

Im Oktober 1947 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren und setzte mein angefangenes Chemiestudium fort. Nachdem ich meine anorganischen Studien unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, und meine organischen Studien unter Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein mit Examen abgeschlossen hatte, begann ich im Januar 1950 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger die vorliegende Dissertation, welche ich im Sommersemester 1952 abschloss. Die Nebenfachexamina in physikalischer Chemie und in Mineralogie legte ich bei den Herren Proff. W. Kuhn und M. Reinhard ab.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 1952.

